

Enon: Copy

AN 119:54163 HCA
TI **Copper alloys** with improved stress-relaxation property
IN Tsuji, Masahiro; So, Hidehiko
PA Nitsuko Kyoseki Kk, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05059467	A2	19930309	JP 1991-117316	19910522
AB	Cu alloys contain Sn 0.5-10.0, P 0.005-0.3, Mg 0.01-0.3, S .ltoreq.0.0015, O .ltoreq.0.0015; optionally Zn 0.01-15, and .gtoreq.1 metals selected from Ni , Fe , Co , Cr , Al , Mn , Si , Ti , Zr , In , and B 0.005-1.0 wt.% (for total). The alloys have good coatability with peeling resistance, excellent Ag coating property, and resistance to stress-corrosion cracking.				

0.01-15 Zn
0.005-1 Σ (Ni, Fe)
0.5-10 Sn
0.005-0.3 P
Fe
 ≤ 0.0015 O
C
 ≤ 0.0015 S
Cu

Table 2
FACS

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59467

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 2 2 C 9/02

識別記号 庁内整理番号
6919-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-117316

(22)出願日 平成3年(1991)5月22日

(71)出願人 000231109

日本鋳業株式会社
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 辻 正博

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 日本鋳
業株式会社倉見工場内

(72)発明者 宗 秀彦

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 日本鋳
業株式会社倉見工場内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 応力緩和特性を改善した銅合金

(57)【要約】

【目的】 リードフレーム、端子、コネクタ、リレー、スイッチ等の電子機器部品に広く用いられているりん青銅系合金の改良に関する。

【構成】 Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、あるいはさらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bの1種又は2種以上を0.005~1.0%を含有するもの、さらには上記のそれぞれにZn:0.01~15%含有する合金である。

【効果】 強度と導電性のバランスを生かしたまま応力緩和特性が改善され、しかもめっき耐熱剥離性、銀めつき性、対応力腐食割れ性、耐マイグレーション性も良好な銅合金であり、広く電子機器部品の分野に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sn:0.5~10.0% (重量%、以下同じ)、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

【請求項2】 Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、Zn:0.01~15%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

【請求項3】 Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、さらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

【請求項4】 Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、Zn:0.01~15%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、さらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリードフレーム、端子、コネクタ、リレー、スイッチ等の電子機器用部品に広く使用されているりん青銅系合金の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、これら電子機器用部品として、りん青銅系合金が最も広く用いられており、特にばね材の分野ではその優れたばね特性のため、主流材料となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、機器、部品の小型化が進展するとともに、高信頼性が厳しく追及されるようになり、りん青銅を改善した材料が求められている。

【0004】具体的には部品使用時の温度(最高200℃程度)における長時間応力負荷を受けてもばね特性が劣化しない、応力緩和特性の良好な材料がますます求められるようになってきている。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる状況に鑑み、本発明者らはりん青銅を改善することによりこれを達成すべく種々検討を行った。

【0006】その結果、りん青銅にMgを添加することにより応力緩和特性を改善できることが判明したが、Mgを単に添加するだけでは充分でなく、他の成分を規定することにより初めて達成されることが判った。

【0007】すなわち、本発明は、Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、残部Cuからなる銅合金あるいは上記にさらに副成分として、Ni、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有する銅合金、さらには上記両合金にそれぞれさらにZn:0.01~15%含有する応力緩和特性を改善した銅合金である。

【0008】本発明合金の各成分限定理由を以下に示す。

【0009】Sn含有量を0.5~10.0%とする理由は、Snは本合金の基本成分であり、Cu中に固溶し、強度、ばね性を改善するが、固溶量が多くなると導電性が低下するため、用途に応じて導電性を重視するか、強度を重視するか選択する必要があるが、0.5%未満ではばね材としての強度、ばね性が低く、10.0%を超えると加工性が劣化するためである。

【0010】P含有量を0.005~0.3%とする理由は、PもSn同様、本合金の基本成分であり、Cu中にSnとともに固溶し、強度、ばね性を改善するが、0.005%未満では強度、ばね性が低く、0.3%を超えると加工性が劣化し、めっき耐熱剥離性、耐応力腐食割れ性も著しく劣化するためである。

【0011】Mg含有量を0.01~0.3%とする理由は、Mgは応力緩和特性を向上させるが、多く添加しすぎるとめっきの耐熱剥離性を劣化させる成分であり、0.01%未満ではS、Oを規定しても応力緩和特性を改善する事ができず、0.3%を超えるとめっきの耐熱剥離性が低下するためである。

【0012】S含有量を0.0015%以下とする理由は、Mgの添加による応力緩和特性の向上にS含有量が非常に重要な影響を及ぼすことが判ったことと、めっきの耐熱剥離性にも影響を及ぼすことが判ったためであり、Sが0.0015%を超えて存在すると、Mgが多量に硫化物となって材料中に分散され、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、Mg含有量が低くてもめっきの耐熱剥離性が劣化するとともに、めっき品を加熱すると、しみ、ふくれといった不良が発生するようになるためである。

【0013】O含有量を0.0015%以下とする理由も、Sとまったく同様であり、Mgが酸化物となり、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、めっきの耐熱剥離性が劣化するとともに、めっき品を加熱すると、しみ、ふくれといった不良が発生するためである。

【0014】すなわち、S、Oの含有量とともに0.0

0.15%以下とする事により始めてMg添加による応力緩和特性の改善ができ、かつめっきの耐熱剥離性も改善できることとなった。又、S、Oの含有量の規定によりめっきのしみ、ふくれを防止できる事が判明した。

【0015】副成分の含有量を0.005~1.0%とする理由は、副成分の添加は強度を改善するが、0.005%未満ではその効果がなく、1.0%を超えると加工性が低下するとともに導電性が著しく低下するためである。

【0016】Zn含有量を0.01~15%とする理由は、Znを添加することにより、めっきの耐熱剥離性が向上するとともに耐マイグレーション性が向上し、コストも低減していくが、0.01%未満ではその効果がなく、15%を超えると応力腐食割れ感受性が急激に高くなるためである。

【0017】

【実施例】次に実施例並びに比較例について説明する。

【0018】表1は試験をした銅合金の成分組成である。これらの組成の銅合金を大気中で溶解鑄造し、30mm t×60mm w×120mm lの大きさのインゴットを得た。これらのインゴットを片面3mm面削し、表面欠陥偏析を除去した後、#1200エメリー紙により表面研磨し、スケール等の表面欠陥を除去した後、400~650℃の温度で最大5時間の熱処理と冷間圧延を交互にくり返し、最終0.3mm tまで圧延を施し、200~500℃の温度で歪取り焼鈍を行ない供試材とした。

【0019】

【表1】

5

6

		化 学 组 成 (重量%)							
		Cu	Sn	P	Mg	S	O	Zn	副成分
本 発 明 合 金	1	残	1.05	0.054	0.08	0.0012	0.0014	—	In : 0.011
	2	残	1.22	0.047	0.12	0.0012	0.0006	0.14	Fe : 0.23,
	3	残	2.03	0.046	0.06	0.0010	0.0008	—	—
	4	残	2.14	0.031	0.23	0.0010	0.0009	0.24	Ni : 0.21
	5	残	3.99	0.078	0.20	0.0004	0.0012	—	Mn : 0.27
	6	残	4.19	0.066	0.12	0.0011	0.0010	1.00	Ni : 0.46, Si : 0.10
	7	残	6.25	0.096	0.14	0.0011	0.0006	—	Ti : 0.15
	8	残	6.34	0.10	0.28	0.0006	0.0008	0.35	Ti : 0.12 Zr : 0.09
	9	残	7.82	0.12	0.24	0.0006	0.0012	—	B : 0.03
	10	残	8.01	0.11	0.12	0.0009	0.0010	2.24	
	11	残	8.26	0.13	0.18	0.0013	0.0009	5.18	
	12	残	2.06	0.045	0.15	0.0012	0.0013	—	Cr : 0.16
	13	残	3.98	0.054	0.08	0.0010	0.0013	—	Zr : 0.15
	14	残	4.16	0.061	0.22	0.0009	0.0005	1.31	Al : 0.33
	15	残	6.21	0.032	0.19	0.0008	0.0011	1.20	Co : 0.16
	16	残	7.99	0.041	0.09	0.0008	0.0009	—	Si : 0.10
比 較 合 金	17	残	0.38	0.036	0.20	0.0007	0.0009	0.39	—
	18	残	2.18	0.057	0.005	0.0013	0.0005	0.20	—
	19	残	6.02	0.10	0.15	0.0026	0.0013	—	—
	20	残	8.05	0.12	0.16	0.0013	0.0014	19.7	—

供試材について引張強さ、伸び、ばね限界値、導電率、*強さ、伸びはJIS13B号—引張試験片を用い引張試験を行い測定した。ばね限界値は10mmW×100mm力腐食割れ性、耐マイグレーション性を試験した。引張*50mlの試験片に供試材を加工後、長さLmmの自由端

7

($L^2=4000t$ 、 t :板厚)に曲げモーメントを負荷し、0.1mmの永久変形が発生する表面最大応力を求めた。導電率は10mmw×100mm1の試験片に加工後四端子法により20℃にて電気抵抗を測定し、導電率に換算した。応力緩和特性は図1の様に10mmw×100mm1に加工した板厚0.3mmの試験片に標点距離 $l=50$ mmで高さ $y_0=20$ mmの曲げ応力を負荷し、150℃にて1000時間加熱後の図2に示す永久変形量(高さ) y を測定し応力緩和率 $\{[y(\text{mm})/y_0(\text{mm})]\times 100(\%) \}$ を算出した。錫めっき耐熱剥離性は供試材に0.5~0.8 μm の銅下地めっきを施した後、1~1.5 μm の錫を電気めっきした後加熱リフロー処理したものについて10mmw×100mm1に切断後150℃にて所定時間(100時間毎)加熱し、曲げ半径0.3mm(=板厚)で片側の90°曲げを往復1回行い、20倍の視野で表裏面の曲げ部近傍を観察しめっき剥離の有無を確認した。銀めっき性は供試材に銅フラッシュめっきを下地として銀めっき

8

を1 μm 施したものについて450℃で2分間加熱後1470mm²(7mm□×30個)の領域についてふくれの数を計測した。耐応力腐食割れ性は12.5mmw×150mm1に加工した供試材をループ状に固定したまま室内で12時間放置後、14%アンモニア水を2リットル含有する容積10リットルのデシケータ中に放置し、目視にて割れ発生の有無を調べ割れ発生までの時間にて評価した。耐マイグレーション性は供試材を10mmw×100mm1に加工し、図3のように2枚1組でセットし、図4の様に水道水(300ml)中に浸漬した。次にこれら2枚の供試材間に14Vの直流電圧を印加し、経過時間に対する電流値の変化を測定した。この結果の代表例を図5に示す。そして耐マイグレーション性の評価は電流値が1.0Aになるまでの時間(図5中矢印)で行った。

【0020】これらの評価結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

2005

↓

(6)

特開平5-59467

9

10

		引張 強さ (N/ mm ²)	伸び (%)	ばね 限界 値(N /mm ²)	導電 率(%) IAC S)	応力 緩和 率 (%)	錫めっ き耐熱 剥離性 (hr)	銀めっ き性(く ふくれ の数)	耐応力 腐食割 れ性 (hr)	耐マイ グレー ション 性 (min)
本 発 明 合 金	1	524	8.3	349	3.8	1.4	500	0	>500	110
	2	531	9.0	352	3.6	1.1	>1000	0	>500	120
	3	564	12.6	397	3.0	1.7	500	0	>500	120
	4	593	11.3	421	2.9	1.1	>1000	0	>500	130
	5	642	13.7	453	1.7	1.4	400	0	>500	130
	6	648	15.1	469	1.8	1.8	>1000	0	>500	140
	7	685	19.6	503	1.5	2.3	300	0	>500	140
	8	690	20.0	522	1.5	1.8	500	0	>500	150
	9	733	19.3	567	1.2	2.5	400	0	>500	160
	10	744	21.6	582	1.2	2.7	>1000	0	>500	190
	11	728	22.8	566	1.2	2.5	>1000	0	>500	240
	12	605	8.7	419	2.9	1.4	>1000	0	>500	120
	13	620	14.1	448	1.9	1.5	500	0	>500	130
	14	631	12.7	452	1.7	1.1	>1000	0	>500	150
	15	682	17.3	519	1.4	2.0	>1000	0	>500	150
	16	737	18.0	559	1.2	2.1	500	0	>500	140
合 金	17	437	5.4	250	5.8	4.4	800	0	>500	100
	18	566	12.5	395	3.0	2.9	700	0	>500	130
	19	674	21.9	502	1.5	3.2	100	3	>500	130
	20	785	20.4	629	7	2.6	>1000	0	50	450

この表から本発明合金は良好な強度、導電性のバランスを有し、応力緩和特性も良好であり、銀めっき性、耐応力腐食割れ性も良好である。又、Znを添加することに*より、錫めっき耐熱剥離性が改善され、耐マイグレーション性も良好となる。そして副成分については添加することにより強度は向上するが、これらの中でNi、F

11

e、CoはPと金属間化合物を形成し、固溶するPの量を減ずるため、錫めっき耐熱剥離性も向上することが判る。

【0022】これらに対し比較合金については、本発明の範囲から外れるために諸特性値が劣る。すなわち、No. 17はSn量が低いため、高い強度、ばね特性が得られず、応力緩和特性も悪い。No. 18はMg量が低いため応力緩和率が悪い。No. 19はS又はO量が多すぎるため、応力緩和特性があまり良好ではなく、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性も悪い。No. 20はZn量が多すぎるため、錫めっき耐熱剥離性、耐マイグレーション性は非常に良好であるものの、耐応力腐食割れ性が悪く、導電性も低い。

【0023】

【発明の効果】本発明合金はりん青銅の応力緩和特性を

12

改善したものであり、りん青銅の特徴である強度と導電性のバランスを生かしたまま応力緩和特性が改善され、しかもめっき耐熱剥離性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性、耐マイグレーション性も良好な銅合金であって、端子、コネクター、リレー、スイッチ等広く電子部品分野で使用されるべき銅合金である。

【図面の簡単な説明】

【図1】応力緩和特性試験法の説明図である。

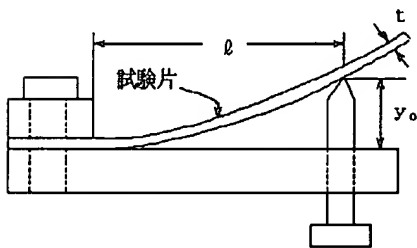
【図2】応力緩和特性試験の永久変形量についての説明図である。

【図3】耐マイグレーション性試験供試材の説明図である。

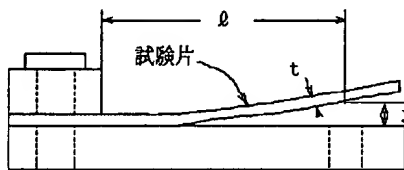
【図4】耐マイグレーション性試験の説明図である。

【図5】耐マイグレーション性試験における経過時間に対する電流値の変化を示すグラフである。

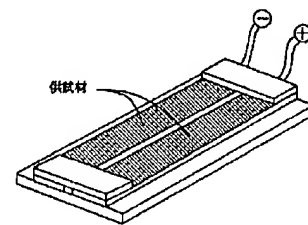
【図1】



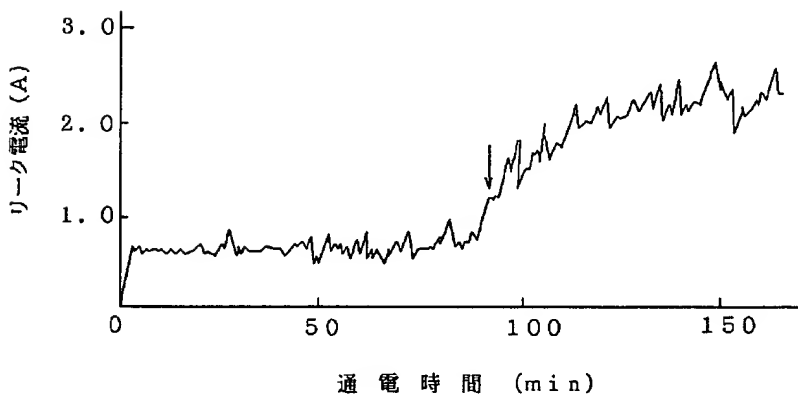
【図2】



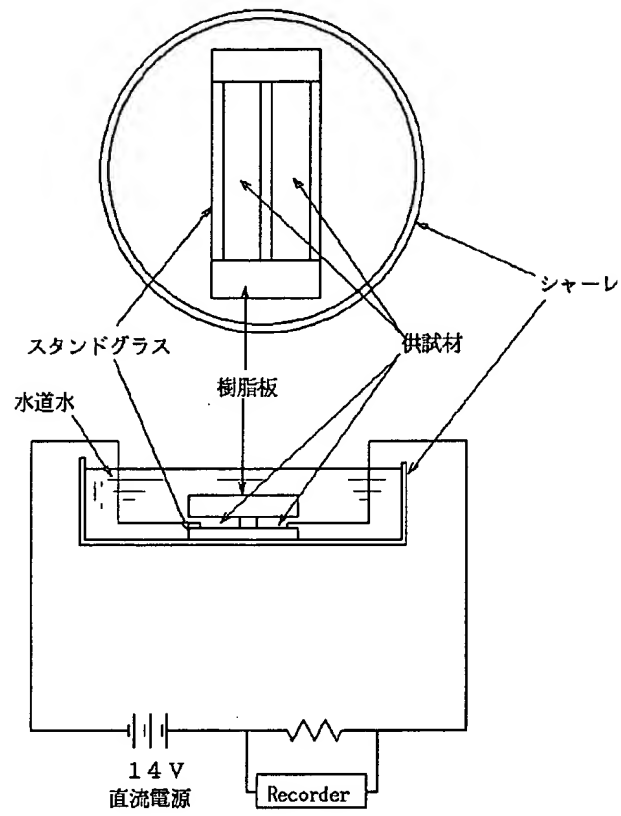
【図3】



【図5】



【図4】



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

WWW.DERWENT.CO.UK (English)

WWW.DERWENT.CO.JP (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 5 - 5 9 4 6 7	(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 5-59467
(43)【公開日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 3 月 9 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] March 9th, Heisei 5 (1993)
(54)【発明の名称】 応力緩和特性を改善した銅合金	(54)[TITLE] The copper alloy which has improved stress relaxation characteristics
(51)【国際特許分類第 5 版】 C22C 9/02 6919-4K	(51)[IPC] C22C 9/02 6919-4K
【審査請求】 未請求	[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 4	[NUMBER OF CLAIMS] Four
【全頁数】 8	[NUMBER OF PAGES] Eight
(21)【出願番号】 特願平 3 - 1 1 7 3 1 6	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 3-117316
(22)【出願日】 平成 3 年 (1 9 9 1) 5 月 2 2 日	(22)[DATE OF FILING] May 22nd, Heisei 3 (1991)
(71)【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 0 0 0 2 3 1 1 0 9	[ID CODE] 000231109

【氏名又は名称】
日本鉱業株式会社

Nippon Mining Co., Ltd. K.K.

【住所又は居所】
東京都港区虎ノ門二丁目10番
1号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 辻 正博

TSUJI Masahiro

【住所又は居所】
神奈川県高座郡寒川町倉見三番
地 日本鉱業株式会社倉見工場
内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 宗 秀彦

SOU Hidehiko

【住所又は居所】
神奈川県高座郡寒川町倉見三番
地 日本鉱業株式会社倉見工場
内

[ADDRESS]

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】
小松 秀岳 (外2名)

KOMATSU Hidetake (other two persons)

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【目的】
リードフレーム、端子、コネク
ター、リレー、スイッチ等の電
子機器部品に広く用いられてい
るりん青銅系合金の改良に關す

[OBJECT]
It is related with improvement of the phosphor
bronze type alloy widely used for electronic
machine components, such as a lead frame, a
terminal, a connector, a relay, and a switch.

る。

【構成】

Sn: 0.5~10.0%, P: 0.005~0.3%, Mg: 0.01~0.3%, S: 0.0015%以下、O: 0.0015%以下、あるいはさらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bの1種又は2種以上を0.005~1.0%を含有するもの、さらには上記のそれぞれにZn: 0.01~15%含有する合金である。

【効果】

強度と導電性のバランスを生かしたまま応力緩和特性が改善され、しかもめっき耐熱剥離性、銀めっき性、対応力腐食割れ性、耐マイグレーション性も良好な銅合金であり、広く電子機器部品の分野に使用される。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

Sn: 0.5~10.0% (重量%、以下同じ)、P: 0.005~0.3%、Mg: 0.01~0.3%、S: 0.0015%以下、O: 0.0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

【請求項2】

Sn: 0.5~10.0%、P: 0.005~0.3%、Mg: 0.01~0.3%、Zn: 0.

[SUMMARY OF THE INVENTION]

Sn: 0.5-10.0%, P: 0.005-0.3%, Mg: 0.01-0.3%, S: 0.0015% or less, O: 0.0015% or less, or furthermore nickel, Fe, Co, Cr, aluminum, Mn, Si, Ti, Zr, In and B as an subsidiary constituent, 0.005-1.0% is contained above-mentioned one or more. Furthermore it is the alloy which contains Zn: 0.01 - 15% in each of above-mentioned things.

[EFFECTS]

A stress relaxation property is improved, with strength and electroconductive balance used, and, moreover, a plating heat resistance peelability, silver plating property, stress corrosion cracking-proof property, and migration-proof property are also favourable copper alloys.

It uses it for the field of an electronic machine component widely.

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

A copper alloy which has improved the stress relaxation characteristics, which consists of Sn: 0.5-10.0% (weight%, hereafter same), P: 0.005-0.3%, Mg: 0.01-0.3%, S: 0.0015% or less, O: 0.0015% or less, and the rest of Cu.

[CLAIM 2]

A copper alloy which has improved the stress relaxation characteristics, which consists of Sn: 0.5-10.0%, P: 0.005-0.3%, Mg: 0.01-0.3%,

0.1~15%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

Zn:0.01-15%, S:0.0015% or less, O:0.0015% or less, and a rest Cu.

【請求項3】

Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、さらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

[CLAIM 3]

A copper alloy which has improved the stress relaxation characteristics, in which Sn: 0.5-10.0%, P:0.005-0.3%, Mg:0.01-0.3%, S:0.0015% or less, O:0.0015% or less, Furthermore nickel, Fe, Co, Cr, aluminum, Mn, Si, Ti, Zr, In, B as an subsidiary constituent 0.005-1.0% of above-mentioned one or more are contained.

It consists of remainder Cu.

【請求項4】

Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、Zn:0.01~15%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、さらに副成分としてNi、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする応力緩和特性を改善した銅合金。

[CLAIM 4]

A copper alloy which has improved the stress relaxation characteristics, in which Sn: 0.5-10.0%, P:0.005-0.3%, Mg:0.01-0.3%, Zn:0.01-15%, S:0.0015% or less, O:0.0015% or less, Furthermore nickel, Fe, Co, Cr, aluminum, Mn, Si, Ti, Zr, In, B as an subsidiary constituent 0.005-1.0% of above-mentioned one or more are contained.

It consists of remainder Cu.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to improvement of the

本発明はリードフレーム、端子、コネクタ、リレー、スイッチ等の電子機器用部品に広く使用されているりん青銅系合金の改良に関するものである。

【 0 0 0 2 】

[0002]

【従来の技術】

従来、これら電子機器用部品として、りん青銅系合金が最も広く用いられており、特にばね材の分野ではその優れたばね特性のため、主流材料となっている。

【 0 0 0 3 】

[PRIOR ART]

Conventionally, the phosphor bronze type alloy is most widely used as these component for electronic machines.

In the field of a spring material, it is mainstream material in particular for the excellent spring characteristics.

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

近年、機器、部品の小型化が進展するとともに、高信頼性が厳しく追及されるようになり、りん青銅を改善した材料が求められている。

【 0 0 0 4 】

具体的には部品使用時の温度（最高200℃程度）における長時間応力負荷を受けてもばね特性が劣化しない、応力緩和特性の良好な材料がますます求められるようになっていく。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】
かかる状況に鑑み、本発明者らはりん青銅を改善することによりこれを達成すべく種々検討を

[PROBLEM ADDRESSED]

While a size-reduction of an apparatus and a component progresses in recent years, high dependability comes to be investigated severely and the material which has improved the phosphor bronze is asked for.

[0004]

The material with the favourable stress relaxation property where a spring property does not deteriorate even when it receives a stress load specifically for a long time at the temperature at the time of component usage (a maximum of about 200 degree C) is sought increasingly.

[0005]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

In view of such a situation, the present inventors performed various study by improving a phosphor bronze that this should be attained.

行った。

【0006】

その結果、りん青銅にMgを添加することにより応力緩和特性を改善できることが判明したが、Mgを単に添加するだけでは充分でなく、他の成分を規定することにより初めて達成されることが判った。

【0007】

すなわち、本発明は、Sn:0.5~10.0%、P:0.005~0.3%、Mg:0.01~0.3%、S:0.0015%以下、O:0.0015%以下、残部Cuからなる銅合金あるいは上記にさらに副成分として、Ni、Fe、Co、Cr、Al、Mn、Si、Ti、Zr、In、Bのうち1種又は2種以上を0.005~1.0%含有する銅合金、さらには上記両合金にそれぞれさらにZn:0.01~15%含有する応力緩和特性を改善した銅合金である。

【0008】

本発明合金の各成分限定理由を以下に示す。

【0009】

Sn含有量を0.5~10.0%とする理由は、Snは本合金の基本成分であり、Cu中に固溶し、強度、ばね性を改善するが、固溶量が多くなると導電性が低下するため、用途に応じて導電性を重視するか、強度を重視するか選択する必要があるが、0.5%未満ではばね材として

[0006]

It became clear that stress relaxation characteristics are improvable by as a result of adding Mg to a phosphor bronze.

However, it is not enough to just add Mg. By specifying the other component showed being attained for the first time.

[0007]

That is, this invention is the following copper alloys. It is the copper alloy which consists of Sn:0.5-10.0%, P:0.005-0.3%, Mg:0.01-0.3%, S:0.0015% or less, O:0.0015% or less, and a balance Cu. Or, it is the copper alloy which contains one or more in above 0.005-1.0%, of nickel, Fe, Co, Cr, aluminum, Mn, Si, Ti, Zr, In, and B as subsidiary constituent further. Furthermore it is the copper alloy which has improved the stress relaxation property which respectively contains Zn:0.01 - 15% further in both above alloys.

[0008]

The limit theorem means of each component of this invention alloy are shown below.

[0009]

The reason which makes containing quantity of Sn 0.5-10.0% is as follows. Sn is the basic component of this alloy.

Solid solution is performed into Cu and strength and springiness are improved.

However, since electroconductivity will reduce if the amount of solid solution increases, electroconductivity is taken very seriously according to a use. Or, strength is taken very seriously. Either needs to be chosen.

However, when it is 0.5 % less, strength as a

の強度、ばね性が低く、10.0%を超えると加工性が劣化するためである。

【0010】

P含有量を0.005~0.3%とする理由は、PもSn同様、本合金の基本成分であり、Cu中にSnとともに固溶し、強度、ばね性を改善するが、0.005%未満では強度、ばね性が低く、0.3%を超えると加工性が劣化し、めっき耐熱剥離性、耐応力腐食割れ性も著しく劣化するためである。

【0011】

Mg含有量を0.01~0.3%とする理由は、Mgは応力緩和特性を向上させるが、多く添加しすぎるとめっきの耐熱剥離性を劣化させる成分であり、0.01%未満ではS、Oを規定しても応力緩和特性を改善する事ができず、0.3%を超えるとめっきの耐熱剥離性が低下するためである。

【0012】

S含有量を0.0015%以下とする理由は、Mgの添加による応力緩和特性の向上にS含有量が非常に重要な影響を及ぼすことが判ったことと、めっきの耐熱剥離性にも影響を及ぼすことが判ったためであり、Sが0.0015%を超えて存在すると、Mgが多量に硫化物となって材料中に分散され、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、Mg含有量が低くてもめっきの耐熱剥離性が劣化すると

spring material and springiness are low. If 10.0% is exceeded, processability will deteriorate.

[0010]

The reason why it makes the amount of containing of P 0.005-0.3% is as follows. P as well as Sn is the basic component of this alloy.

Solid solution is performed with Sn into Cu, and strength and springiness are improved. However, strength and springiness are low if it is 0.005 % less. If 0.3% is exceeded, processability will deteriorate.

A plating heat resistance peelability and stress corrosion cracking-proof property also deteriorate remarkably.

[0011]

The reason which makes the amount of Mg containing 0.01-0.3% is as follows. Mg raises a stress relaxation property.

However, when adding too much mostly, it is the component which degrades the heat resistance peelability of metal plating.

If it is 0.01 % less, even if it specifies S and O, a stress relaxation property is not improvable. If 0.3% is exceeded, the heat resistance peelability of plating will reduce.

[0012]

The reason which makes the amount of S containing 0.0015 % or less is as follows. It was found that containing quantity of S affects significantly to the improvement in the stress relaxation property by adding Mg. Moreover, it is because influencing also to the heat resistance peelability of plating was found.

If S exceeds 0.0015%, Mg will become sulphided thing so much, it will disperse in material, and a stress relaxation property will not be improved.

Even when not only above but the amount of Mg containing is low, the heat resistance peelability of plating deteriorates.

When heating plating, the defect like a stain

ともに、めっき品を加熱すると、しみ、ふくれといった不良が発生するようになるためである。

【0013】

O含有量を0.0015%以下とする理由も、Sとまったく同様であり、Mgが酸化物となり、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、めっきの耐熱剥離性が劣化するとともに、めっき品を加熱すると、しみ、ふくれといった不良が発生するためである。

【0014】

すなわち、S、Oの含有量とともに0.0015%以下とする事により始めてMg添加による応力緩和特性の改善ができ、かつめっきの耐熱剥離性も改善できることとなった。又、S、Oの含有量の規定によりめっきのしみ、ふくれを防止できる事が判明した。

【0015】

副成分の含有量を0.005～1.0%とする理由は、副成分の添加は強度を改善するが、0.005%未満ではその効果がなく、1.0%を超えると加工性が低下するとともに導電性が著しく低下するためである。

【0016】

Zn含有量を0.01～15%とする理由は、Znを添加することにより、めっきの耐熱剥離性が向上するとともに耐マイグレーション性が向上し、コスト

and a swelling comes to generate.

[0013]

The reason why it makes the amount of containing of O 0.0015 % or less is completely the same as that of S.

Mg makes an oxide.

A stress relaxation property is not only improved, but the heat resistance peelability of plating deteriorates.

When heating plating goods, the defect like a stain and a swelling generates.

[0014]

That is, by making both the contents of S and O into 0.0015 % or less, improvement of the stress relaxation characteristics by Mg addition was completed for the first time, and the heat resistance peelability of metal plating can also be improved. Moreover, by specifying containing quantity of S and O a stain and swelling of plating can be prevented. Above became clear.

[0015]

The reason why it makes the by-produced amount of containing 0.005-1.0% is as follows. By-produced addition improves strength.

However, if it is 0.005 % less, there is effect. If 1.0% is exceeded, while processability will reduce, electroconductivity reduces remarkably.

[0016]

The reason which makes the amount of Zn containing 0.01-15% is as follows. The heat resistance peelability of plating improves by adding Zn. With above, migration-proof property improves and cost is also reduced.

However, it is ineffective if it is 0.01 % less. If

も低減していくが、0.01%未満ではその効果がなく、15%を超えると応力腐食割れ感受性が急激に高くなるためである。

【0017】

【実施例】

次に実施例並びに比較例について説明する。

【0018】

表1は試験をした銅合金の成分組成である。これらの組成の銅合金を大気中で溶解鑄造し、30mm t×60mm w×120mm lの大きさのインゴットを得た。これらのインゴットを片面3mm面削し、表面欠陥偏析を除去した後、#1200エメリー紙により表面研磨し、スケール等の表面欠陥を除去した後、400～650℃の温度で最大5時間の熱処理と冷間圧延を交互にくり返し、最終0.3mm tまで圧延を施し、200～500℃の温度で歪取り焼鈍を行ない供試材とした。

【0019】

【表1】

15% is exceeded, stress corrosion cracking susceptibility will become high abruptly.

[0017]

[Example]

Next an Example and Comparative Example are explained.

[0018]

Table 1 is the component composition of the copper alloy which examined.

Dissolution casting of the copper alloy of these compositions are carried out in air.

The ingot of the magnitude of 30 mmt*60 mmw*120 mml was obtained.

These ingots are chamfered 3 mm of one side.

Surface discontinuity segregation was removed.

After that, surface polish was performed in #1200 emery paper, and surface defects, such as a scale, were removed. After that, heat processing and a cooling rolling of 5 maximum hours are alternately repeated at the temperature of 400-650 degree C.

It rolls to last 0.3 mmt.

The distortion removal anneal was performed at the temperature of 200-500 degree C, and it made the material.

[0019]

[Table 1]

		化 学 组 成 (重量%)							
		Cu	S n	P	Mg	S	O	Z n	副成分
本 发 明 合 金	1	残	1.05	0.054	0.08	0.0012	0.0014	—	I n : 0.011
	2	残	1.22	0.047	0.12	0.0012	0.0006	0.14	Fe : 0.23,
	3	残	2.03	0.046	0.06	0.0010	0.0008	—	—
	4	残	2.14	0.031	0.23	0.0010	0.0009	0.24	Ni : 0.21
	5	残	3.99	0.078	0.20	0.0004	0.0012	—	Mn : 0.27
	6	残	4.19	0.066	0.12	0.0011	0.0010	1.00	Ni : 0.46, Si : 0.10
	7	残	6.25	0.096	0.14	0.0011	0.0006	—	Ti : 0.15
	8	残	6.34	0.10	0.28	0.0006	0.0008	0.35	Ti : 0.12 Zr : 0.09
	9	残	7.82	0.12	0.24	0.0006	0.0012	—	B : 0.03
	10	残	8.01	0.11	0.12	0.0009	0.0010	2.24	
	11	残	8.26	0.13	0.18	0.0013	0.0009	5.18	
	12	残	2.06	0.045	0.15	0.0012	0.0013	—	Cr : 0.16
	13	残	3.98	0.054	0.08	0.0010	0.0013	—	Zr : 0.15
	14	残	4.16	0.061	0.22	0.0009	0.0005	1.31	Al : 0.33
	15	残	6.21	0.032	0.19	0.0008	0.0011	1.20	Co : 0.16
	16	残	7.99	0.041	0.09	0.0008	0.0009	—	Si : 0.10
比 较 合 金	17	残	0.38	0.036	0.20	0.0007	0.0009	0.39	—
	18	残	2.18	0.057	0.005	0.0013	0.0005	0.20	—
	19	残	6.02	0.10	0.15	0.0026	0.0013	—	—
	20	残	8.05	0.12	0.16	0.0013	0.0014	19.7	—

供試材について引張強さ、伸び、ばね限界値、導電率、応力緩和特性、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性、耐マイグレーション性を試験した。引張強さ、伸びはJIS13B号一引張試験片を用い引張試験を行い測定した。ばね限界値は10mmW×100mmの試験片に供試材を加工後、長さLmmの自由端 ($L^2 = 4000t$ 、 t :板厚) に曲げモーメントを負荷し、0.1mmの永久変形が発生する表面最大応力を求めた。導電率は10mmw×100mmの試験片に加工後四端子法により20℃にて電気抵抗を測定し、導電率に換算した。応力緩和特性は図1の様に10mmw×100mmに加工した板厚0.3mmの試験片に標点距離 $l = 50$ mmで高さ $y_0 = 20$ mmの曲げ応力を負荷し、150℃にて1000時間加熱後の図2に示す永久変形量(高さ) y を測定し応力緩和率 $\{[y(mm)/y_0(mm)] \times 100(\%) \}$ を算出した。錫めっき耐熱剥離性は供試材に0.5~0.8μmの銅下地めっきを施した後、1~1.5μmの錫を電気めっきした後加熱リフロー処理したものについて10mmw×100mmに切断後150℃にて所定時間(100時間毎)加熱し、曲げ半径0.3mm(=板厚)で片側の90°曲げを往復1回行い、20倍の視野で表裏面の曲げ部近傍を観察しめっき剥離

The tensile strength, elongation, a spring limitation value, an electric conductivity, stress relaxation characteristics, a tin plating heat resistance peelability, silver metal plating property, stress corrosion cracking-resistant property, and migration-resistant property were examined about the material.

Using the JIS13 No. B-tension test piece, the tensile examination was performed and the tensile strength and growth were measured.

The spring critical value was calculated as follows. The material was processed to the test piece of 10 mmW*100 mm. After that, the load of the curved moment was performed to the free end ($2 = 4000t$ of L , t :thickness) of length L mm, and it calculated for the surface maximum stress which 0.1 mm permanent modification generates.

The electric conductivity was processed to the 10 mmw*100 ml test piece. After that, an electrical resistance is measured at 20 degree C by the 4 terminal method.

It converted into the electric conductivity. The stress relaxation property was computed as follows. The load of the curved stress of $l = 50$ mm of standard point distance and $0 = 20$ mm of height y was performed to the test piece which was processed to 10 mmw*100 mm as shown in figure 1 and whose thickness of a board is 0.3 mm.

Amount (height) y of permanent modification shown in the figure 2 after heating for 1000 hours at 150 degree C was measured. Rate of stress relaxation $\{[y(mm)/y_0(mm)] \times 100(\%) \}$ was computed.

The tin plating heat resistance peelability gave 0.5-0.8-micrometer copper foundation plating to the material. After that, tin of 1-1.5 micrometer was electroplated. After that, it cut to 10 mmw*100 mm about thing where the heating reflow process is performed. After that, a predetermined time (100 hours (every)) heating is performed at 150 degree C. 90 degrees bending of one side is performed one reciprocation in the curved radius of 0.3 mm (=

の有無を確認した。銀めっき性は供試材に銅フラッシュめっきを下地として銀めっきを $1\mu\text{m}$ 施したものについて 450°C で2分間加熱後 1470mm^2 ($7\text{mm}\square\times 30$ 個)の領域についてふくれの数を計測した。耐応力腐食割れ性は $12.5\text{mmw}\times 150\text{mm l}$ に加工した供試材をループ状に固定したまま室内で12時間放置後、14%アンモニア水を2リットル含有する容積10リットルのデシケータ中に放置し、目視にて割れ発生の有無を調べ割れ発生までの時間にて評価した。耐マイグレーション性は供試材を $10\text{mmw}\times 100\text{mm l}$ に加工し、図3のように2枚1組でセットし、図4の様に水道水(300ml)中に浸漬した。次にこれら2枚の供試材間に14Vの直流電圧を印加し、経過時間に対する電流値の変化を測定した。この結果の代表例を図5に示す。そして耐マイグレーション性の評価は電流値が1.0Aになるまでの時間(図5中矢印)で行った。

【0020】

これらの評価結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

thickness). It observed near the curved part of the front and back surface with the 20-increment visual field, and existence of plating exfoliation was checked.

Silver plating property was evaluated as follows. It heated for 2 minutes at 450°C about that which made copper flash plating the foundation and gave 1 micrometer of silver plating to the material. After that, the number of swellings was measured about the area of 1470mm^2 (7mm (box-symbol) * 30 pieces).

Stress corrosion cracking-proof property was evaluated as follows. It was left for 12 hours in a room, fixing the material processed to $12.5\text{mmw}\times 150\text{mm l}$ in the shape of a loop. After that, it is left in desiccator with a capacity of 10 litre which contains 2 litre of 14% of ammonia water.

The existence of crack generation was investigated by visual-observation, and the time to crack generation estimated.

Migration-proof property was measured as follows. A material is processed to $10\text{mmw}\times 100\text{mm l}$. As shown in figure 3, it set by 1 sets of two sheet, and as shown in figure 4, it immersed in the tap water (300 ml).

Next the DC voltage of 14V is impressed between these materials of 2 sheets.

The change of the electric current value with respect to elapsed time was measured.

The example of representation of this result is shown in Figure 5.

And evaluation of migration-resistant property was performed by the time (arrow head in Figure 5) until electric current value is set to 1.0A.

[0020]

These evaluation results are shown in Table 2.

[0021]

[Table 2]

JP5-59467-A



		引張 強さ (N/ mm ²)	伸び (%)	ばね 限界 値(N /mm ²)	導電 率(%) IAC S)	応力 緩和 率(%)	銅めつ き耐熱 剥離性 (hr)	銅めつ き性(ふくれ の数)	耐応力 腐食割 れ性 (hr)	耐マイ グレー シオン 性 (min)
本 発 明 合 金	1	524	8.3	349	3.8	1.4	500	0	>500	110
	2	531	9.0	352	3.6	1.1	>1000	0	>500	120
	3	564	12.6	397	3.0	1.7	500	0	>500	120
	4	593	11.3	421	2.9	1.1	>1000	0	>500	130
	5	642	13.7	453	1.7	1.4	400	0	>500	130
	6	648	15.1	469	1.8	1.8	>1000	0	>500	140
	7	685	19.6	503	1.5	2.3	300	0	>500	140
	8	690	20.0	522	1.5	1.8	500	0	>500	150
	9	733	19.3	567	1.2	2.5	400	0	>500	160
	10	744	21.6	582	1.2	2.7	>1000	0	>500	190
	11	728	22.8	566	1.2	2.5	>1000	0	>500	240
	12	605	8.7	419	2.9	1.4	>1000	0	>500	120
	13	620	14.1	448	1.9	1.5	500	0	>500	130
	14	631	12.7	452	1.7	1.1	>1000	0	>500	150
	15	682	17.3	519	1.4	2.0	>1000	0	>500	150
	16	737	18.0	559	1.2	2.1	500	0	>500	140
合 金	17	437	5.4	250	5.8	4.4	800	0	>500	100
	18	566	12.5	395	3.0	2.9	700	0	>500	130
	19	674	21.9	502	1.5	3.2	100	3	>500	130
	20	785	20.4	629	7	2.6	>1000	0	50	450

この表から本発明合金は良好な強度、導電性のバランスを有し、応力緩和特性も良好であり、銀めつき性、耐応力腐食割れ性も良好である。又、Znを添加することにより、錫めつき耐熱剥離性が改善され、耐マイグレーション性も良好となる。そして副成分については添加することにより強度は向上するが、これらの中でNi、Fe、CoはPと金属間化合物を形成し、固溶するPの量を減ずるため、錫めつき耐熱剥離性も向上することが判る。

【0022】

これらに対し比較合金については、本発明の範囲から外れるために諸特性値が劣る。すなわち、No. 17はSn量が低いため、高い強度、ばね特性が得られず、応力緩和特性も悪い。No. 18はMg量が低いため応力緩和率が悪い。No. 19はS又はO量が多すぎるため、応力緩和特性があまり良好ではなく、錫めつき耐熱剥離性、銀めつき性も悪い。No. 20はZn量が多すぎるため、錫めつき耐熱剥離性、耐マイグレーション性は非常に良好であるものの、耐応力腐食割れ性が悪く、導電性も低い。

【0023】**【発明の効果】**

The alloy of this invention has favourable strength and electroconductive balance from this table. The stress relaxation property is also favourable.

Silver metal plating property and stress corrosion cracking-resistant property are also favourable.

Moreover, by adding Zn, a tin plating heat resistance peelability is improved and migration-proof property also becomes satisfactorily.

And strength improves by adding about a subsidiary constituent.

However, Ni, Fe, and Co form P and an intermetallic compound in these. Since the quantity of P which performs solid solution is reduced, it turns out that a tin plating heat resistance peelability also improves.

[0022]

In order to detach from the range of this invention about a comparison alloy to these, various characteristics value is inferior.

That is, since No.17 have the low amount of Sn, high strength and spring characteristics are not obtained but its stress relaxation characteristics are also bad.

Since No.18 have the low amount of Mg, its rate of stress relaxation is bad.

Since S or O quantity are too many, No.19 do not have so much favourable stress relaxation property. A tin plating heat resistance peelability and silver plating property are also bad.

Since, as for No.20, the amount of Zn is too many, a tin plating heat resistance peelability and migration-proof property are very favourable.

But, stress corrosion cracking-resistant property is bad, and electroconductivity of property is also low.

[0023]**[EFFECT OF THE INVENTION]**

本発明合金はりん青銅の応力緩和特性を改善したものであり、りん青銅の特徴である強度と導電性のバランスを生かしたまま応力緩和特性が改善され、しかもめっき耐熱剥離性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性、耐マイグレーション性も良好な銅合金であって、端子、コネクタ、リレー、スイッチ等広く電子部品分野で使用されるべき銅合金である。

The alloy of this invention has improved the stress relaxation property of a phosphor bronze.

It is a Copper alloys where a stress relaxation property is improved, with strength which is the feature of a phosphor bronze, and electroconductive balance kept, and, moreover, a plating heat resistance peelability, silver plating property, stress corrosion cracking-proof property, and migration-proof property are also favourable, comprised such that it is the copper alloy which should be used in large electronic component specialties, such as a terminal, a connector, a relay, and a switch.

【図面の簡単な説明】

[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

【図 1】

応力緩和特性試験法の説明図である。

[FIGURE 1]

It is the explanatory drawing of the test method of stress relaxation characteristics.

【図 2】

応力緩和特性試験の永久変形量についての説明図である。

[FIGURE 2]

It is an explanatory drawing about the amount of permanent deformations of a test of stress relaxation characteristics.

【図 3】

耐マイグレーション性試験供試材の説明図である。

[FIGURE 3]

It is the explanatory drawing of the test material of migration-resistant property.

【図 4】

耐マイグレーション性試験の説明図である。

[FIGURE 4]

It is the explanatory drawing of a test of migration-resistant property.

【図 5】

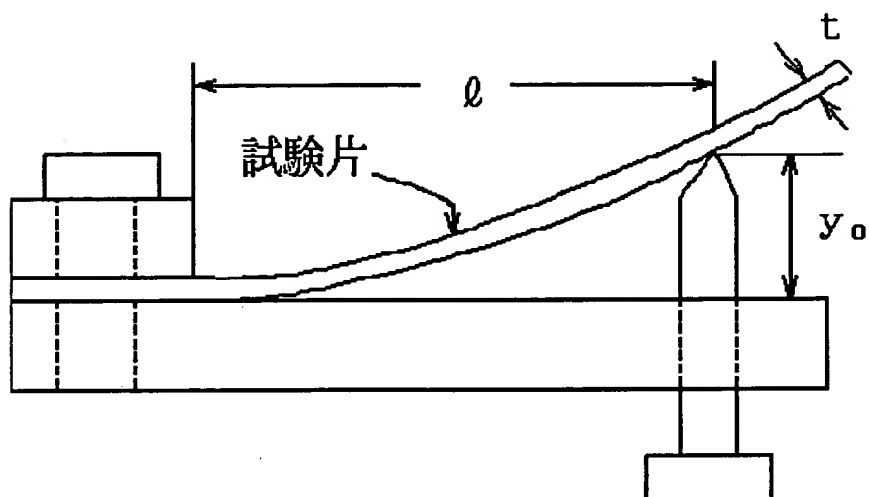
耐マイグレーション性試験における経過時間に対する電流値の変化を示すグラフである。

[FIGURE 5]

It is the graph which shows a change of the electric current value with respect to the elapsed time in a test of migration-resistant property.

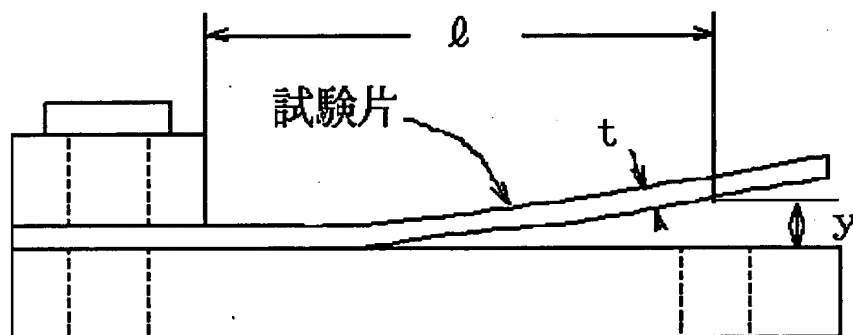
【図 1】

[FIGURE 1]



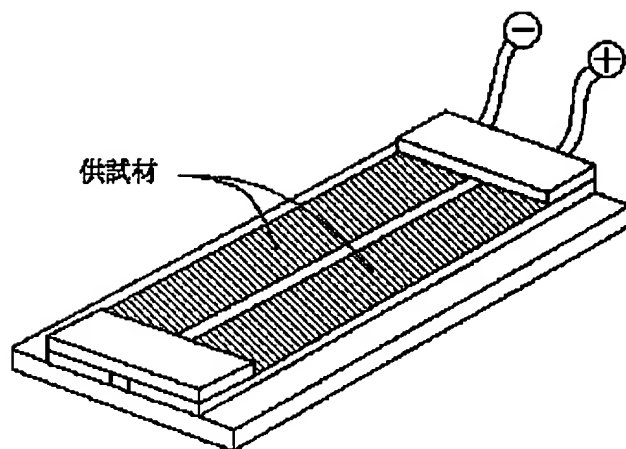
【図 2】

[FIGURE 2]



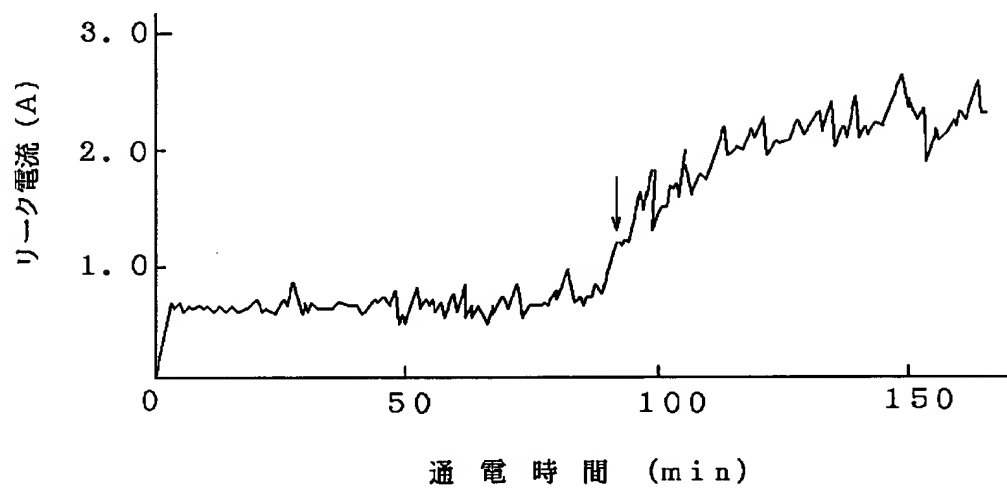
【図 3】

[FIGURE 3]



【図 5】

[FIGURE 5]



【図 4】

[FIGURE 4]

